#### (19) 世界知的所有権機関 国際事務局



# 

# (43) 国際公開日 2006 年4 月13 日 (13.04.2006)

## (10) 国際公開番号 WO 2006/038367 A1

(51) 国際特許分類:

**G01N 21/27** (2006.01) **G01N 5/02** (2006.01)

**G01N 29/00** (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2005/013863

(22) 国際出願日:

2005 年7 月28 日 (28.07.2005)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2004-291090 2004年10月4日(04.10.2004) JF

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立 大学法人 新潟大学 (NIIGATA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9502181 新潟県新潟市五十嵐二の町8050番地 Niigata (JP).

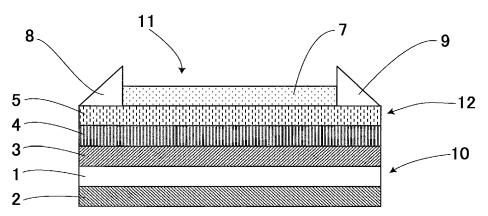
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 新保 一成 (SHINBO, Kazunari) [JP/JP]; 〒9502181 新潟県新潟市

五十嵐二の町8050番地新潟大学工学部内 Niigata (JP). 金子 双男 (KANEKO, Futao) [JP/JP]; 〒9502181 新潟県新潟市五十嵐二の町8050番地 新潟大学工学部内 Niigata (JP). 加藤 景三 (KATO, Keizo) [JP/JP]; 〒9502181 新潟県新潟市五十嵐二の町8050番地新潟大学工学部内 Niigata (JP). 大平泰生 (OHDAIRA, Yasuo) [JP/JP]; 〒9502181 新潟県新潟市五十嵐二の町8050番地新潟大学工学部内 Niigata (JP). 川上貴浩 (KAWAKAMI, Takahiro) [JP/JP]; 〒9502181 新潟県新潟市五十嵐二の町8050番地 新潟大学工学部内 Niigata (JP).

- (74) 代理人: 牛木護 (USHIKI, Mamoru); 〒1050001 東京 都港区虎ノ門一丁目 1 4 番 1 号 郵政福祉琴平ビル 3 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護 が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK,

/続葉有/

- (54) Title: SUBSTANCE ADSORPTION DETECTING METHOD AND SENSOR
- (54) 発明の名称: 物質吸着検知方法およびセンサ



(57) Abstract: A substance adsorption detecting method and a sensor using amounts of change in the optical characteristics of a sensitive thin film accompanying the adsorption amount of a substance to be detected. A clad (4), a core (5), an adsorbed substance detecting thin film (7) are sequentially laid on a quartz vibrator (10) to form an optical waveguide layer (12) and hence a gas adsorption unit (11). Then, a light entry prism (8) and a light exit prism (9) are provided on the surface of the core (5). A change in output light and changes in the oscillation characteristics of the quartz vibrator (10), when propagation loss changes as a substance to be detected is adsorbed to the core (5) surface of the optical waveguide layer (12), are used to thereby be able to concurrently detect an amount of change in the adsorbed mass of the substance to be detected and consequent amounts of change in optical characteristics accurately.

(57) 要約: 本発明は、被検知物質の吸着量に対する感応性薄膜の光学特性の変化量を利用した物質吸着検知方法及びセンサを提供する。水晶振動子10上に、クラッド4,コア5,吸着物質検知用薄膜7を順次積層し、光導波層12ひいてはガス吸着部11を構成する。また、コア5表面に光入射用プリズム8と光出射用プリズム9とを設ける。光導波層11のコア5表面に被検知物質が吸着することに伴い、伝搬損失が変化することによる出射光の変化と、水晶振動子10の発振特性が共に変化することを利用して、被検出物質の吸着質量の変化量とそれに伴う光学特性の変化量とを同時に正確に検出できる。





LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### 添付公開書類:

#### 一 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

# 明細書

物質吸着検知方法およびセンサ

技術分野

[0001] 本発明は、圧電素子を用いた物質吸着検知方法およびセンサに関するものである。

# 背景技術

- [0002] 従来の吸着センサとして、特許文献1に開示されるように、ガス感応性膜に吸着した NO ガスに応じて水晶振動子の発振周波数の低下を利用することで、微量なNO ガ スを検出することができるセンサが知られている。
- [0003] また、特許文献2に開示されるように、光導波路に光を導波させることで生じるエバネッセント場が吸着物質により吸収され、導波光が減衰することを用いて物質吸着を検知する方法が知られている。
- [0004] また、特許文献3に開示されるように、光導波路上に金属薄膜を堆積し、導波光により金属薄膜上に表面プラズモンを励起すると導波光が減衰することを用い、さらに被測定物質の吸着に伴い表面プラズモン励起条件が変化することを用い、出射した光を測定することで物質吸着を検知する方法が知られている。

特許文献1:特開平7-43285号公報

特許文献2:特開平9-61346公報

特許文献3:特開2001-108612号公報

発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

- [0005] しかし、上記特許文献1に開示される従来のセンサでは、水晶振動子の性質所謂 QCM(Quartz Crystal Microbalance)を利用することでガス感応性薄膜に吸着した 微量なガスを検知可能としているが、これだけでは検知対象物質および吸着後の感 応性薄膜の光学特性を直接に知ることはできないという問題があった。
- [0006] また、上記特許文献2および3に開示される従来のセンサでは、どの程度の質量の 検知対象物質が素子に吸着して出射光の変化をもたらしているかを直接に知ること

はできないという問題があった。

[0007] そこで本発明は上記問題点に鑑み、圧電素子を利用し、被検出物質の吸着質量の変化量とそれに伴う光学特性の変化量とを同時に正確に検出できる物質吸着検知方法およびセンサを提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

- [0008] 本発明の物質吸着検知方法は、水晶振動子上に、低屈折率媒体からなるクラッドと 高屈折率媒体からなるコアを積層した光導波層を設け、前記水晶振動子の発振特 性と、前記光導波層を光導波路として導波した光を測定することを特徴とする。
- [0009] また、本発明の物質吸着検知方法は、水晶と、当該水晶の一側に形成された電極と、前記水晶の他側に形成された前記水晶よりも高屈折率の透明導電性材料からなる光導波電極とから水晶振動子を構成し、当該水晶振動子の発振特性と、前記光導波電極を光導波路として導波した光を測定することを特徴とする。
- [0010] また、本発明の物質吸着検知方法は、水晶と、当該水晶の両側に形成された電極から水晶振動子を構成し、当該水晶振動子の発振特性と、当該水晶振動子内部を 光導波路として導波した光を測定することを特徴とする。
- [0011] また、本発明の物質吸着検知方法は、前記光導波路の上に金属膜を設けたことを 特徴とする。
- [0012] また、本発明の物質吸着検知方法は、表面弾性波素子と、当該表面弾性波素子に 光導波路を設け、当該表面弾性波素子の表面弾性波の伝搬特性と、当該圧電体内 部を導波した光を測定することを特徴とする。
- [0013] さらに、本発明の物質吸着検知方法は、水晶振動子または表面弾性波素子上に 金属コロイド層を形成し、当該水晶振動子または表面弾性波素子により吸着質量を 測定し、また金属コロイド層の光学特性を測定することを特徴とする。
- [0014] さらに、本発明の物質吸着検知方法は、物質吸着によって光学特性が変化する感 応性材料層を設けたことを特徴とする。
- [0015] 本発明のセンサは、水晶振動子上に、低屈折率媒体からなるクラッドと高屈折率媒体からなるコアを積層した構造であり、光を導波させる光導波路となる光導波層を設けたことを特徴とする。

- [0016] また、本発明のセンサは、水晶と、当該水晶の一側に形成された電極と、前記水晶 の他側に形成された前記水晶よりも高屈折率の透明導電性材料からなり、光を導波 させる光導波路となる光導波電極とから構成された水晶振動子を備えたことを特徴と する。
- [0017] また、本発明のセンサは、水晶と、当該水晶の両側に形成された電極から水晶振動子を構成し、当該水晶振動子の発振特性と、当該水晶振動子内部を光導波路として導波した光を測定することを特徴とする。
- [0018] また、本発明のセンサは、前記光導波路の上に金属薄膜を設けたことを特徴とする。
- [0019] また、本発明のセンサは、表面弾性波素子と、当該表面弾性波素子に光導波路を 構成したことを特徴とする。
- [0020] さらに、本発明のセンサは、水晶振動子または表面弾性波素子と、当該水晶振動子または表面弾性波素子上に形成された金属コロイド層とを備えたことを特徴とする
- [0021] さらに、本発明のセンサは、物質吸着によって光学特性が変化する感応性材料層を設けたことを特徴とする。

#### 発明の効果

- [0022] 本発明における物質吸着検知方法及びセンサでは、光導波路のコア表面に被検知物質が吸着することに伴い、伝搬損失が変化することによる出射光の変化と、水晶振動子の発振特性が共に変化することを利用して、被検知物質の検知と識別を容易に行うことができる。例えば、検知対象物質以外のものが同時に吸着されてくるような場合には、センサにおける水晶振動子の発振特性のみでは識別不可能であるが、光学特性の変化による屈折率測定を同時に行うことで異なる媒質が吸着していることを知ることができる。
- [0023] また、水晶よりも十分に屈折率が大きい透明導電性材料を電極として用いることで、 水晶をクラッド、電極をコアとして作用させることができる。さらに、水晶をコアとして作 用させることもできる。
- [0024] また、前記コアの上に金属薄膜を設けていることによって、導波光によりコア近傍に

生じるエバネッセント波によって金属薄膜に表面プラズモンを共鳴励起できる。表面 プラズモンが励起されると導波光は減衰し、また励起条件は物質の吸着によって敏 感に変化するため、出射光を測定することでより高感度に光学特性の測定を行いな がら、水晶振動子の発振特性を観測できる。さらに、金属薄膜表面に物質吸着によ って光学特性が変化する感応性材料を堆積しておくことで、微量物質の検出をより 良好に行うことができる。

- [0025] さらに、表面弾性波素子に光導波路を設けていることによって、表面弾性波の伝搬特性を測定しながら、導波路を伝搬した光を観測することができる。これによって、物質の吸着を検知することができる。
- [0026] さらに、光を照射したときにローカルプラズモン(LP)を発生する金属コロイドの特性 を利用して、物質吸着に伴う透過光または散乱光の変化を測定できる。
- [0027] さらに最上層に、被検知物質の吸着によって光学特性が変化し、それによって伝 搬損失を大きく変化させる感応性材料を堆積しておくことで、微量物質の検出も良好 に行うことができる。
- [0028] 本発明の物質吸着検知方法及びセンサは、光導波路を有する圧電素子(水晶振動子または表面弾性波素子)であって、圧電素子によって物質の吸着質量を検知でき、また物質吸着に伴う出射光の変化から吸着物質または物質吸着後の検知用薄膜の光学特性を一つの素子で観測できる。
- [0029] 圧電素子と、光学特性を測定する素子を別々に作製して観測する場合に比べて、 上記の方法では吸着質量の変化量と光学特性の変化量を正確に検出できる。とりわ け、光照射によって吸着物質の分解が生じる場合や、吸着または脱離が促進される ような場合は、別に作製していた場合には大きな誤差となるが、これらを一体とするこ とでこのような光分解や光による吸着現象について、詳しく測定することができる。
- [0030] また、いくつかの検知対象物質について吸着質量と光学特性の関係を観測しておくことにより、例えば吸着分子数あたり同じ光学物性の変化を与える質量の異なる物質に対して、識別を行うことも可能である。

発明を実施するための最良の形態

[0031] 以下、添付図面を参照しながら、本発明における物質吸着測定方法およびその測

定方法を用いたセンサの好ましい各実施例を説明する。なお、これらの各実施例に おいて、同一箇所には同一符号を付し、共通する部分の説明は重複するため極力 省略する。

[0032] 本発明は、光導波路を有する水晶振動子を構成し、水晶振動子の発振特性と、導 波路から出射する光を同時または交互に観測するものである。

# 実施例1

- [0033] 図1は、本実施例におけるセンサの配置例を示しており、水晶1と一対の水晶発振用電極2,3とからなる水晶振動子10と、水晶発振用電極3上の低屈折率媒質からなるクラッド部4と、その上に配置した高屈折率媒質からなるコア5とからなる光導波層12と、その上に配置した吸着物質検知用薄膜7とからなるガス吸着部11、コア5に光を入射するための光入射手段たる光入射用プリズム8と、コア5から光を取り出すための光出射手段たる光出射用プリズム9とから構成される。なお、このセンサ素子において、吸着物質検知用薄膜7は、例えばポルフィリンなどの有機機能性物質から形成され、被検知物質を吸着しそれに伴って光学特性(複素誘電率)が変化するあらゆる材料を用いることができるが、特に無くても良い。
- [0034] 低屈折率媒質のクラッド部4は、コア部5における光導波を可能とするものである。コア5は、クラッド4および素子を暴露する外界よりも高屈折率の媒体から成る。クラッド4、コア5の材質は、光導波を可能とするものであればどのようなものを用いてもよい。コア5に光を入射すると、光はコア内部で全反射しながら導波していく。この時、被検知物質の吸着によるコア5からの出射光の変化を観測する。さらに、水晶振動子10は被吸着物質の吸着量を検知することができる。
- [0035] 次に、本発明の作用について説明する。
- [0036] 被検知物質に本センサ素子を暴露し、その間水晶振動子10の発振周波数の変化を観測する。同時に、光源(図示せず)から光入射用プリズム8を通してコア5に光を入射し光を導波させる。光の入射角度は、コア5内で光が全反射し光が導波する範囲内の角度とする。光がコア5内を導波すると、コア外側のコア表面近傍(この距離は界面媒体の誘電率と入射角により決定される)にはエバネッセント場が生じる。このエバネッセント場が生じている領域に光吸収性の物質が存在すると、エバネッセント場

が吸収されることによってコア5を導波する光は減衰する。吸着物質検知用薄膜7は エバネッセント波の浸みだし領域内に存在しており、被検知物質を吸着した吸着物 質検知用薄膜7が吸着前に対して光吸収特性が変化すると、吸着物質検知用薄膜7 によるエバネッセント波の吸収が変化するため、コア5から光出射用プリズム9を通し て出射した光の減衰の様子も変化する。この出射光を光検出器(図示せず)により測 定する。なお、被検知物質自体が光吸収性であれば、吸着物質検知用薄膜7は光 吸収性でなくても良い。また、吸着物質検知用薄膜7の屈折率がコア5の屈折率より も大きくなればコア5から光が漏れることになるが、これを用いて、被検知物質の吸着 により屈折率が変化し、これによってコア5における光閉じこめと伝搬損失を変えて出 射した光を変化できる物質を吸着物質検知用薄膜7に用いても良い。なお、入射す る光は、吸着物質検知用薄膜7または被検知物質によって吸収されるか、被検知物 質の吸着によって伝搬損失が変化し出射した光強度が変化する波長を含む白色光 または単色光とする。被検知物質が素子ひいては吸着物質検知用薄膜7表面に吸 着すると、以上に記述したことから、コア5から出射した光のスペクトルまたは強度が 変化する。このとき、本センサ素子の質量は、被検知物質の吸着量分増加することと なる。水晶振動子10には、その表面に付着させた付着物の質量に応じて固有の発振 周波数が変化する性質(QCM)があるため、被検知ガスの吸着量が増加するにつれ て、周波数は減少する。すなわち、吸着した被検知ガスの質量にほぼ比例して水晶 振動子10の周波数特性が変化する。これらの出射光特性及び周波数特性は、被検 知物質の吸着量や種類に応じて固有の値を示すため、予めいくつかの検知対象物 質について観測しておいた吸着質量と光透過特性の変化の関係とを比較することに より、被検知物質の検出と識別を行う。以上のようにして、被検知物質の吸着量、す なわち水晶振動子10の周波数変化に対応する出射光の変化量から、被検知物質の 検出と識別を行うことができる。

[0037] 以上のように、上記実施例の物質吸着検知方法は、水晶振動子10上に、低屈折率 媒体からなるクラッド4と高屈折率媒体からなるコア5を積層した光導波層11を設け、 前記水晶振動子10の発振特性と、前記光導波層を光導波路として導波した光を測 定するものである。

- [0038] また、本実施例のセンサは、水晶振動子10上に、低屈折率媒体からなるクラッド4と 高屈折率媒体からなるコア5を積層した構造であり、光を導波させる光導波路となる 光導波層11を設けたものである。
- [0039] 上記の構成によれば、光導波層11のコア5表面に被検知物質が吸着することに伴い、伝搬損失が変化することによる出射光の変化と、水晶振動子10の発振特性が共に変化することを利用して、被検知物質の検知と識別を容易に行うことができる。例えば、検知対象物質以外のものが同時に吸着されてくるような場合には、センサにおける水晶振動子10の発振特性のみでは識別不可能であるが、光学特性の変化による屈折率測定を同時に行うことで異なる媒質が吸着していることを知ることができる。
- [0040] さらに最上層に位置するコア5の表面に、被検知物質の吸着によって光学特性が変化し、それによって伝搬損失を大きく変化させる感応性材料を堆積しておくことで、 微量物質の検出も良好に行うことができる。
- [0041] また、水晶振動子10の発振周波数特性によって物質の吸着質量を検知でき、また物質吸着に伴う出射光の変化から、吸着物質または物質吸着後の検知用薄膜7の光学特性を一つの素子で観測できる。
- [0042] そして、水晶振動子10と光学特性を測定する素子を別々に作製して観測する場合に比べて、上記の方法では吸着質量の変化量と光学特性の変化量を正確に検出できる。とりわけ、光照射によって吸着物質の分解が生じる場合や、吸着または脱離が促進されるような場合は、QCMと光導波路を別に作製していた場合には大きな誤差となるが、これらを一体とすることでこのような光分解や光による吸着現象について、詳しく測定することができる。
- [0043] さらに、いくつかの検知対象物質について吸着質量と光学特性の関係を観測して おくことにより、例えば吸着分子数あたり同じ光学物性の変化を与える質量の異なる 物質に対して、識別を行うことも可能である。
- [0044] なお、本実施例のセンサの別の構成は、水晶1と、当該水晶1の一側に形成された電極2と、前記水晶1の他側に形成された水晶1よりも高屈折率の透明導電性材料からなり、光を導波させる光導波路となる光導波電極としての電極3とから構成された水晶振動子10を備えたことを特徴とする。

- [0045] 上記の構成によれば、水晶1よりも十分に屈折率が大きい透明導電性材料を電極3 として用い、電極3に光入射することで、水晶1をクラッド部、電極3をコア部として作 用させることができる。
- [0046] また、本実施例のセンサの別の構成は、水晶1と、当該水晶1の両側に形成された電極2および電極3とから構成された水晶振動子10において、水晶1または水晶1と電極2および電極3を光導波路とすることを特徴とする。
- [0047] 上記の構成において水晶1に光入射することで、電極2および電極3が金属薄膜の場合または電極2および電極3が透明性の媒質でかつ電極2および電極3よりも水晶1の屈折率が大きい場合には水晶1をコアとして、また電極2および電極3が透明性の媒質でかつ電極2および電極3よりも水晶1の屈折率が小さい場合には電極2から水晶1と電極3にわたってコアとして作用させることができる。

# 実施例2

- [0048] つぎに、実施例2について説明する。本実施例では、図2のようにコア5と吸着物質検知用薄膜7の間に適切な厚さの金属薄膜6を設置したものである。この場合、コア5、金属薄膜6の膜厚と誘電率、吸着物質検知用薄膜7の膜厚と誘電率、および外界の誘電率で決定されるある波長と入射角度に対して、金属薄膜表面に表面プラズモンが励起できる。この時透過光は、表面プラズモンを励起する波長において減衰を受ける。この透過光の減衰量を理論計算することにより被検知物質吸着後の吸着物質検知用薄膜7の誘電率または膜厚を求めると共に、水晶振動子10の発振の様子を検出する。この場合、吸着検知用薄膜および被検知物質は必ずしも光吸収性でなくても良い。
- [0049] 以上のように、上記実施例の物質吸着検知方法は、前記コア5の上に金属薄膜6を 設けたことを特徴とする。また、本発明のセンサは、前記コア5の上に金属薄膜6を設 けたことを特徴とする。
- [0050] 以上の構成によれば、前記コア5の上に金属薄膜6を設けていることによって、導波 光によりコア5近傍に生じるエバネッセント波によって金属薄膜6に表面プラズモンを 共鳴励起できる。表面プラズモンが励起されると導波光は減衰し、また励起条件は物 質の吸着によって敏感に変化するため、出射光を測定することでより高感度に光学

特性の測定を行いながら、水晶振動子10の発振特性を観測できる。

- [0051] さらに、金属薄膜6表面に物質吸着によって光学特性が変化する感応性材料を堆積しておくことで、微量物質の検出をより良好に行うことができる。 実施例 3
- [0052] 近年、直径数十nm程度の金属コロイドに光を照射したときに発生するローカルプラズモン(LP)を用いたセンサが提案されている。これは、金属コロイド表面に物質が吸着したときに、物質の屈折率や膜厚に依存してLPの共鳴波長や光吸収強度または光散乱強度が変化することを用いたものである。
- [0053] 本実施例では、この金属コロイドを水晶振動子10上に堆積し、LPの共鳴波長と水晶振動子10の発振周波数変化を同時測定することで、物質吸着に伴う光学的変化・質量変化を複合的に測定する。図3に構造例を示す。水晶1を一対の電極15,16で挟み込んでなる水晶振動子10上に、金属コロイド層としての金(Au)コロイド17を堆積させる。この金コロイド17上に被検知物質を吸着させ、水晶振動子10により質量変化を、さらに透過光または散乱光の測定により金コロイド17におけるLPの共鳴波長(吸収ピーク波長)および吸着物質の屈折率を観測する。この時、電極15,16が透明であれば電極上の金コロイド薄膜の透過光を観測できる。電極15,16が透明でなければ、電極近傍の金コロイド薄膜の透過光を測定する。
- [0054] 以上のように本実施例のセンサでは、水晶1と電極15,16とからなる水晶振動子10 と、当該水晶振動子10上に形成された金属コロイド層としての金コロイド17とを備えている。
- [0055] 上記の構成によれば、光を照射したときにローカルプラズモン(LP)を発生する金コロイド17の特性を利用して、物質吸着に伴う透過光の変化を測定できる。この時、光検出は散乱光を用いても良い。なお、質量検出手段として、表面弾性波素子を用いても良い。

#### 実施例 4

[0056] つぎに、実施例4について説明する。本実施例では、図4のように低屈折率基板18 上の圧電体19と櫛形対向電極20a、20bとからなる表面弾性波素子21と、光入射用プリズム8および光出射用プリズム9からなる。圧電体19の屈折率は基板18よりも大きく しておき、圧電体19を光導波路として機能させる。圧電体19に物質が吸着するとき、2 0a、20bで表面弾性波Bの伝搬特性を測定しながら、光導波路を伝搬する導波光A を観測する。なお、圧電体19の上に、新たに光導波路を積層した構造やさらに物質 吸着によって光学特性が変化する感応性材料層を積層した構造とすることも可能で ある。主な作用は第1実施例の場合と同じである。

- [0057] 本発明におけるセンサは、1つのセンサ素子で、水晶振動子10または表面弾性波素子21の発振周波数特性によって物質の吸着質量を検知でき、吸着質量に対する出射光特性の変化量を観測できる。これにより、従来のように二つのセンサを並べて使用しなくてもよいので、被検知対象となる一点(一地点)に対してピンポイントかつ正確な検出が可能である。
- [0058] 以上の実施例において、センサは気体中にあっても液体中にあってもよい。
- [0059] なお、本発明は、上記各実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で変更可能である。吸着物質検知用薄膜7の形状は特に限定されず、材質を変更することで種々の物質を検知することが可能である。

# 産業上の利用可能性

[0060] 本発明の活用例として、吸着物質検知用物質を選択することにより、気体中における酸化窒素などの酸化性ガス、アンモニアなどの塩基性ガスや有機溶媒ガス、液体中の生体物質などの検出および識別が考えられる。さらに、環境モニターや工程管理などにも利用できるものと考えられる。

#### 図面の簡単な説明

- [0061] [図1]本発明の第1実施例におけるセンサの構造を示す縦断面図である。 [図2]本発明の第2実施例におけるセンサの構造を示す縦断面図である。 [図3]本発明の第3実施例におけるセンサの構造を示す縦断面図である。 [図4]本発明の第4実施例におけるセンサの構造を示す斜視図である。 符号の説明
- [0062] 1 水晶(光導波路)
  - 2 水晶発振用電極
  - 3 水晶発振用電極(光導波電極,光導波路)

WO 2006/038367 11 PCT/JP2005/013863

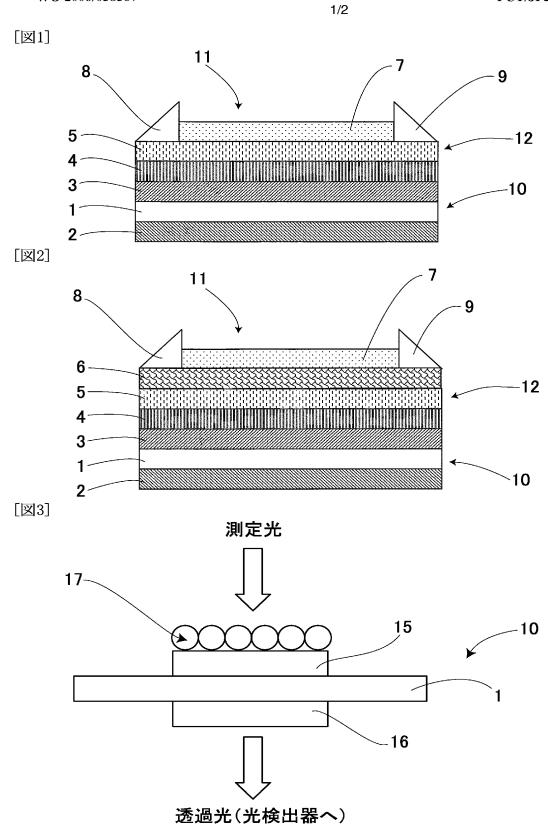
- 4 クラッド
- 5 コア
- 6 金属薄膜
- 7 吸着物質検知薄膜
- 8 光入射用プリズム
- 9 光出射用プリズム
- 10 水晶振動子
- 11 吸着部
- 12 光導波層(光導波路)
- 15,16 電極
- 17 金コロイド(金属コロイド層)
- 18 基板
- 19 圧電体
- 20a, 20b 櫛形対向電極
- 21 表面弹性波素子

# 請求の範囲

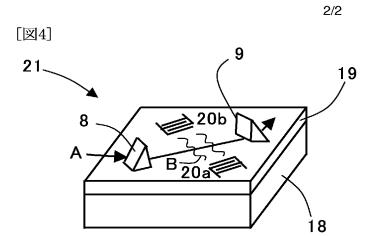
- [1] 水晶振動子上に、低屈折率媒体からなるクラッドと高屈折率媒体からなるコアを積層 した光導波層を設け、前記水晶振動子の発振特性と、前記光導波層を光導波路とし て導波した光を測定することを特徴とする物質吸着検知方法。
- [2] 水晶と、当該水晶の一側に形成された電極と、前記水晶の他側に形成された前記水晶よりも高屈折率の透明導電性材料からなる光導波電極とから水晶振動子を構成し、当該水晶振動子の発振特性と、前記光導波電極を光導波路として導波した光を測定することを特徴とする物質吸着検知方法。
- [3] 水晶と、当該水晶の両側に形成された電極から水晶振動子を構成し、当該水晶振動子の発振特性と、当該水晶振動子内部を光導波路として導波した光を測定することを特徴とする物質吸着検知方法。
- [4] 前記光導波路の上に金属膜を設けたことを特徴とする請求項1~3記載の物質吸着 検知方法。
- [5] 表面弾性波素子における表面弾性波の伝搬特性と、表面弾性波素子に設けた光導 波路を導波した光を測定することを特徴とする物質吸着検知方法。
- [6] 水晶振動子または表面弾性波素子上に金属コロイド層を形成し、当該水晶振動子または表面弾性波素子により吸着質量を測定し、また金属コロイド層の光学特性を測定することを特徴とする物質吸着検知方法。
- [7] 物質吸着によって光学特性が変化する感応性材料層を設けたことを特徴とする請求 項1~6記載の物質吸着検知方法。
- [8] 水晶振動子上に、低屈折率媒体からなるクラッドと高屈折率媒体からなるコアを積層した構造であり、光を導波させる光導波路となる光導波層を設けたことを特徴とするセンサ。
- [9] 水晶と、当該水晶の一側に形成された電極と、前記水晶の他側に形成された前記水晶よりも高屈折率の透明導電性材料からなり、光を導波させる光導波路となる光導波電極とから構成された水晶振動子を備えたことを特徴とするセンサ。
- [10] 水晶と、当該水晶の両側に形成された電極から水晶振動子を構成し、当該水晶振動子の発振特性と、当該水晶振動子内部を光導波路として導波した光を測定すること

を特徴とするセンサ。

- [11] 前記光導波路の上に金属膜を設けたことを特徴とする請求項8~10記載のセンサ。
- [12] 表面弾性波素子における表面弾性波の伝搬特性と、表面弾性波素子内部を導波した光を測定することを特徴とするセンサ。
- [13] 水晶振動子または表面弾性波素子と、当該水晶振動子または表面弾性波素子上に 形成された金属コロイド層とを備えたことを特徴とするセンサ。
- [14] 物質吸着によって光学特性が変化する感応性材料層を設けたことを特徴とする請求 項8~13記載のセンサ。



WO 2006/038367 PCT/JP2005/013863



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/013863

		,	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
	ATION OF SUBJECT MATTER (2006.01), <i>G01N5/02</i> (2006.01),	<b>G01N29/00</b> (2006.01)			
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
B. FIELDS SEARCHED					
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  G01N21/00 (2006.01) - G01N21/74 (2006.01), G01N5/00 (2006.01) - G01N5/04  (2006.01), G01N29/00 (2006.01) - G01N29/52 (2006.01)					
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005					
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  JSTPlus (JOIS)					
C. DOCUMEN	TS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where ap	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	JP 2003-43037 A (The Institu Chemical Research), 13 February, 2003 (13.02.03), Claim 20; Par. No. [0024] & US 2003/0022227 A1 & EP	-	1-14		
A	JP 2002-122600 A (Nihon Reza Kaisha), 26 April, 2002 (26.04.02), Claims 2 to 3; Par. No. [0024 (Family: none)		1-14		
A	JP 5-99827 A (Nippon Telegram Corp.), 23 April, 1993 (23.04.93), Full text (Family: none)	ph And Telephone	1-14		
Further do	cuments are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.			
* Special categories of cited documents:  document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 24 October, 2005 (24.10.05)		Date of mailing of the international search report 01 November, 2005 (01.11.05)			
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer			
Facsimile No.		Telephone No.			

発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Α.

Int.Cl.7 G01N21/27 (2006.01) **G01N5/02** (2006.01) GO1N29/00 (2006.01)

調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

**G01N21/00** (2006.01) — **G01N21/74** (2006.01) **G01N5/00**(2006.01) — **G01N5/04** (2006.01) **G01N29/00** (2006.01) — **G01N29/52** (2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

1922-1996年 日本国実用新案公報 1971-2005年 日本国公開実用新案公報 1996-2005年 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus (JOIS)

C.

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2003-43037 A (理化学研究所) 2003.02.13, 請求項 20, 【0024】 & US 2003/0022227 A1 & EP 1279434 A2	1-14
A	JP 2002-122600 A (日本レーザ電子株式会社) 2002.04.26 請求項 2-3,【0024】 (ファミリー無し)	1-14
A	┃ JP 5-99827 A(日本電信電話株式会社)1993.04.23	1-14

#### □ C欄の続きにも文献が列挙されている。

関連すると認められる文献

#### パテントファミリーに関する別紙を参照。

- \* 引用文献のカテゴリー
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す もの

全文 (ファミリー無し)

- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日 以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 日若しくは他の特別な理由を確立するために引用す る文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって 出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論 の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査報告の発送日 国際調査を完了した日 24.10.2005 01.11.2005 2W 9706 特許庁審査官(権限のある職員) 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 横井 亜矢子 郵便番号100-8915 電話番号 03-3581-1101 内線 3292 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号